

DOCKET NO.: 260781US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Christian WALSDORFF, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/04970

INTERNATIONAL FILING DATE: May 13, 2003

FOR: PREPARATION OF CHLORINE FROM HYDROGEN CHLORIDE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

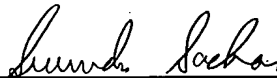
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 21 802.1	15 May 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/04970. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

53546

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03 / 04970

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 12 JUN 2003

WIPO PCT

BEST AVAILABLE COPY

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 21 802.1

Anmeldetag: 15. Mai 2002

Anmelder/Inhaber: BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff

IPC: C 01 B 7/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joos

Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart eines Heterogenkatalysators bei begrenztem Chlorwasserstoff-Umsatz.

10

Die katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor, ist als Deacon-Prozess bekannt.

Aus der GB-A-1,046,313 sind Katalysatoren für den Deacon-Prozess bekannt, die eine Rutheniumverbindung auf einer Trägerverbindung enthalten. Es wird beschrieben, dass mit solchen Katalysatoren das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion bei relativ niedrigen Temperaturen erreicht werden kann. Es wird weiterhin die Herstellung von Chlor unter Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle beschrieben, wobei das Reaktionsgemisch im einfachen Durchgang über den Katalysator geleitet und anschließend aufgearbeitet wird. Ein Nachteil dieses Verfahrens sind die im einfachen Durchgang maximal zu erzielenden relativ geringen Gesamtausbeuten an Chlor bezogen auf Chlorwasserstoff und die hohen Abgasströme bei Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle, die auch eine Rückführung des nicht umgesetzten Sauerstoffs erschweren.

Aus der EP-A-233 773 ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor nach dem Deacon-Prozess unter Verwendung eines chromoxidhaltigen Katalysators bekannt. Bei diesem Verfahren wird im einfachen Durchgang nicht umgesetzter Chlorwasserstoff als verdünnte Salzsäure aufgenommen und aus dem Prozess ausgeschleust. Der im einfachen Durchgang nicht umgesetzte Sauerstoff wird nach Abtrennung eines Purge-Stroms in den Reaktor zurückgeführt. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der Anfall erheblicher Mengen an verdünnter Salzsäure, die für die Chlorproduktion verloren sind.

Aus der EP-A-1 099 666 ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor nach dem Deacon-Prozess bekannt, bei dem Chlorwasserstoff aus dem Produktgasstrom zunächst als wässrige Salzsäure abgetrennt und anschließend nach destillativer Abtrennung aus der Salzsäure wieder in den Reaktionsteil zurückgeführt wird. Durch eine geschickte Wahl der Destillationsbedingungen und Verwendung einer zweiten Destillationskolonne kann der Chlorwasserstoff sogar vollständig aus der Salzsäure zurückgewonnen werden, so

2

dass praktisch überhaupt keine Salzsäure als Nebenprodukt anfällt.

Allerdings deaktivieren die Katalysatoren in den zuvor genannten
5 Verfahren rasch, da diese bei hohen Umsätzen betrieben werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den
zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.

10 Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart eines Heterogenkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Umsatz von Chlorwasserstoff bei einfachem Reaktordurchgang auf 15
15 bis 90 % begrenzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann adiabatisch oder bevorzugt isotherm oder annähernd isotherm, diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich als Fließ- oder Festbettverfahren, bevorzugt als Festbettverfahren, besonders bevorzugt in Rohrbündelreaktoren an Heterogenkatalysatoren bei Reaktortemperaturen von 180 bis
25 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C, besonders bevorzugt 220 bis 350°C und einem Druck von 1 bis 20 bar, bevorzugt 1,1 bis 10 bar, besonders bevorzugt 1,2 bis 5 bar und insbesondere 1,5 bis 3 bar durchgeführt werden.

30 Bei der isothermen oder annähernd isothermen Fahrweise können auch mehrere, also 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 in Reihe geschaltete Reaktoren mit zusätzlicher Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Sauerstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Chlorwasserstoff vor dem ersten Reaktor oder über die verschiedenen Reaktoren verteilt zugegeben werden. Diese Reihenschaltung einzelner
35 Reaktoren kann auch in einem Reaktor zusammengeführt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, dass man eine
40 strukturierte Katalysatorschüttung einsetzt, bei der die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung ansteigt. Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch unterschiedliche Tränkung der Katalysatorträger mit Aktivmasse oder durch unterschiedliche Verdünnung des Katalysators mit einem Inertmaterial
45 erfolgen. Als Inertmaterial können beispielsweise Ringe, Zylinder oder Kugeln aus Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysa-

3

torformkörpern sollte das Inertmaterial bevorzugt ähnliche äußeren Abmessungen haben.

Als Katalysatorformkörper eignen sich in der Regel beliebige
5 Formen, bevorzugt Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt Ringe, Zylinder oder Sternstränge.

Als Heterogenkatalysatoren eignen sich gegebenenfalls dotierte
10 Rutheniumkatalysatoren oder Kupferkatalysatoren auf Trägermaterialien, bevorzugt dotierte Rutheniumkatalysatoren. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise Siliciumdioxid, Graphit, Titandioxid mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt Titandioxid, Aluminiumoxid oder deren
15 Gemische, besonders bevorzugt γ -, δ - oder α -Aluminiumoxid oder deren Gemische.

Die Kupfer- und bevorzugt die Rutheniumträgerkatalysatoren können beispielsweise durch Tränkung des Trägermaterials mit
20 wässrigen Lösungen von CuCl_2 bzw. RuCl_3 und gegebenenfalls eines Promotors zur Dotierung, bevorzugt in Form ihrer Chloride, erhalten werden. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

25 Zur Dotierung eignen sich Promotoren wie beispielsweise Alkali wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Kalium, Erdalkali wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium,, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerden
30 wie beispielsweise Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer oder deren Gemische.

Die Formkörper können anschließend bei Temperaturen von 100 bis
35 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Die Trocknung kann ein- oder mehrstufig bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Trocknung zweistufig durchgeführt, beispielsweise werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und
40 anschließend bei 200 bis 400°C calciniert.

Beim Einsatz von Rutheniumträgerkatalysatoren sollte der Sauerstoff bevorzugt in unterstöchiometrischen, stöchiometrischen oder
45 geringfügig überstöchiometrischen Mengen und beim Einsatz von

4

Kupferträgerkatalysatoren in einem stöchiometrischen Überschuss im Reaktor vorhanden sein.

Der Umsatz an Chlorwasserstoff im einfachen Durchgang kann auf
5 15 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 80 %, besonders bevorzugt 25 bis
70 %, insbesondere 30 bis 60 % begrenzt werden. Im einfachen
Durchgang durch den Reaktor nicht umgesetzter Chlorwasserstoff
kann nach Abtrennung teilweise oder komplett in den Reaktions-
teil zurückgeführt werden. Das Verhältnis von Chlorwasserstoff
10 zu Sauerstoff (O₂) am Reaktoreintritt liegt in der Regel zwi-
schen 1:1 und 20:1, bevorzugt 2:1 und 8:1, besonders bevorzugt
3:1 und 5:1.

Die sukzessive Katalysatordeaktivierung kann durch Erhöhung des
15 zugeführten Chlorwasserstoffanteils (Erhöhung des Kreislaufver-
hältnisses) verringert werden (Katalysatorlaufzeitverlängerung).

Ein beispielhafter Aufbau des erfindungsgemäßen Verfahrens ist
in Fig. 1 gezeigt und in der nachfolgenden Legende beschrieben:

20

Legende:

1. Stickstoff. Nur zum Anfahren, Abfahren oder zum Inertisieren
des Verfahrens
- 25 2. Sauerstoff
3. Chlorwasserstoff
4. Kreisgas (im wesentlichen Sauerstoff)
- 4a. Purgestrom aus dem Kreisgas
5. Chlorwasserstoff
- 30 6. Reaktor (vorzugsweise Rohrbündel ein oder mehrstufig, even-
tuell auch mit Zwischeneinspeisung von Sauerstoff)
7. Gasförmige Produktmischung (Im wesentlichen Chlor, Wasser-
dampf, Sauerstoff und Chlorwasserstoff)
8. Trennstufe zur Abtrennung von Chlorwasserstoff und Wasser
- 35 nach beliebiger dem Fachmann geläufiger Methode (vorzugs-
weise Waschturm, eventuell mit Kühler)
9. Gewaschenes Produktgas (im wesentlichen Chlor, Sauerstoff,
Restgehalt Wasser und eventuell geringe Mengen Chlorwaaser-
stoff)
- 40 10. Trocknung (vorzugsweise Trockenturm, eventuell mehrstufig
und mit Wärmetauschern zur Kühlung)
11. Verdünnte Schwefelsäure (kann optional nach Aufkonzentration
in den Prozess zurückgeführt werden.)
12. Konzentrierte Schwefelsäure
- 45 13. Im wesentlichen Sauerstoff und Chlor
14. Chlor-Kondensationstufe
15. Chlor flüssig (optional zur weiteren Destillation)

5

16. Salzsäure
17. Salzsäuredestillation
18. Verdünnte Salzsäure (Azeotropzusammensetzung)
19. Verdünnte Salzsäure (Teilstrom)
- 5 20. Optionale Tiefdruckdestillation der verdünnten Salzsäure
21. Wasserdampf
22. Verdünnte Salzsäure
23. Teilstrom: Kreisgas (im wesentlichen Sauerstoff) zum Austreiben von Chlor aus der Schwefelsäure
- 10 24. Optional: Wasser

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor durch
5 Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man den Umsatz von Chlorwasserstoff bei einfachem Reaktordurchgang auf 15 bis 90 % begrenzt.
- 10 2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den nicht umgesetzten Chlorwasserstoff teilweise oder komplett zurückführt.
- 15 3. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Chlorwasserstoff-Umsatz bei einfachem Durchgang auf 20 bis 80 % begrenzt.
- 20 4. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Chlorwasserstoff-Umsatz bei einfachem Durchgang auf 25 bis 70 % begrenzt.
- 25 5. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Chlorwasserstoff-Umsatz bei einfachem Durchgang auf 30 bis 60 % begrenzt.
- 30 6. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Heterogenkatalysator einen gegebenenfalls dotierten Rutheniumträgerkatalysator einsetzt.
- 35 7. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Anteil von Chlorwasserstoff während der Katalysatorlaufzeit sukzessive erhöht.
- 40 8. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit 2 bis 10 in Reihe geschalteten Reaktoren durchführt.

2

9. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Sauerstoffzufuhr über mehrere Reaktoren verteilt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff

Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, indem man den Umsatz von Chlorwasserstoff bei einfachem Reaktor-
10 durchgang auf 15 bis 90 % begrenzt.

15

20

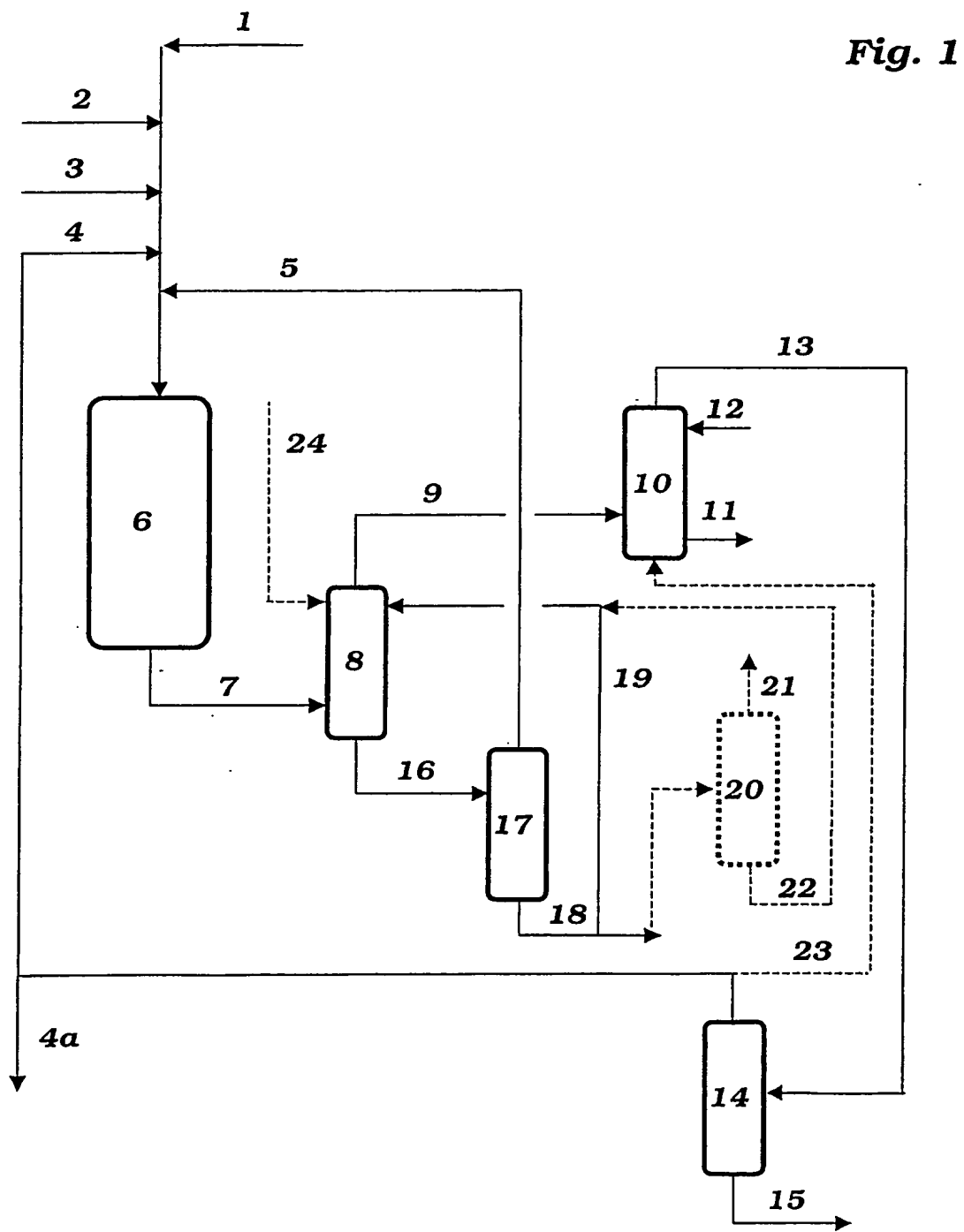
25

30

35

40

45



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.